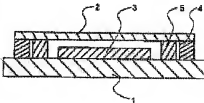


ORGANIC ELECTROLUMINESCENT ELEMENT**Publication number:** JP2000208252 (A)**Publication date:** 2000-07-28**Inventor(s):** ENDO HIROYUKI; ONIZUKA OSAMU; EBISAWA AKIRA;
KAWASHIMA MASAYUKI; HAYAKAWA TOSHIO**Applicant(s):** TDK CORP**Classification:****- International:** H01L51/50; H01L51/52; H05B33/04; H05B33/12; H01L51/50;
H05B33/04; H05B33/12; (IPC1-7): H05B33/04; H05B33/14**- European:** H01L51/52C; H05B33/04**Application number:** JP19990008456 19990114**Priority number(s):** JP19990008456 19990114**Also published as:** EP1021070 (A1)**Abstract of JP 2000208252 (A)**

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an organic electroluminescent element capable of efficiently performing laser repair, of adequately repairing failed sections, of improving a product yield, and of suppressing deterioration phenomenon of an element such as deteriorated brightness due to long operation hours and the occurrence or expansion of dark spots. **SOLUTION:** An organic electroluminescent element has a substrate 1, an organic electroluminescent structure 2 formed on this substrate 1 and a sealing plate 3 for sealing this organic electroluminescent structure 2. The sealing plate 3 has 80% or more of light transmittance of a wavelength at least any one of 355 nm, 532 nm or 1064 nm. In the region inside from the junction part for fixing the a sealing plate 3 on the substrate 1 and outside of the region where the organic electroluminescent structure 2 is formed, a drying agent is disposed.



Data supplied from the esp@canet database — Worldwide

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	キーワード (参考)
H 0 5 B 33/04		H 0 5 B 33/04	3 K 0 0 7
33/14		33/14	A

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願平11-8458	(71) 出願人	000003097 ティーディーケー株式会社 東京都中央区日本橋一丁目13番1号
(22) 出願日	平成11年1月14日 (1999.1.14)	(72) 発明者	渡藤 広行 東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケー株式会社内
		(72) 発明者	鬼塚 理 東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケー株式会社内
		(74) 代理人	100082865 弁理士 石井 昌一

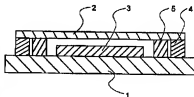
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 有機EL素子

(57) 【要約】

【課題】 レーザリベアを効果的に行うことが可能で、不良箇所を適切に補修でき、製品の歩留まりを向上させ、しかも駆動時間の経過に伴う輝度の低下、ダークスポットの発生、拡大といった素子の劣化現象を抑制できる有機EL素子を実現する。

【解決手段】 基板1と、この基板1上に形成された有機EL構造体2と、この有機EL構造体2を封止する封止板3とを有し、前記封止板3は、少なくとも波長355nm、532nmまたは1064nmのいずれかの光の透過率が80%以上であり、前記封止板3を基板1上に固定する接合部より内側であって前記有機EL構造体2が形成されている領域より外側には、乾燥剤が配置されている有機EL素子とした。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板と、この基板上に形成された有機EL構造体と、この有機EL構造体を封止する封止板とを有し、

前記封止板は、少なくとも波長355nm、532nmおよび1064nmのいずれかの光の透過率が80%以上であり、

前記封止板を基板上に固定する接合部より内側であって前記有機EL構造体が形成されている領域より外側には、乾燥剤が配置されている有機EL素子。

【請求項2】 前記基板の外部から有機EL構造体へ到達する光のうち、少なくとも波長355nm、532nmおよび1064nmのいずれかの光の透過率が70%以下である請求項1の有機EL素子。

【請求項3】 前記有機EL構造体は、発光を封止板より取り出せる環状構造を有する請求項1または2の有機EL素子。

【請求項4】 前記有機EL構造体は、発光を基板および封止板の両側から取り出せる環状構造を有する請求項1～3のいずれかの有機EL素子。

【請求項5】 基板と、この基板上に形成された有機EL構造体と、この有機EL構造体を封止する封止板とを有し、

前記封止板は、少なくとも波長355nm、532nmおよび1064nmのいずれかの光の透過率が80%以上であり、

前記封止板を基板上に固定する接合部より内側であって前記有機EL構造体が形成されている領域より外側には、乾燥剤が配置され、

かつ前記有機EL構造体の少なくとも一部がレーザーリベアされている有機EL素子。

【請求項6】 前記基板は、少なくとも波長355nm、532nmおよび1064nmのいずれかの光の透過率が70%以下である請求項5の有機EL素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、有機化合物を用いた有機EL素子に関し、さらに詳細には、基板上に積層された有機EL構造体を保護するための封止構造に関する。

【0002】

【従来の技術】 有機EL素子は、少なくとも一方が観測可能な正負の電極間に、発光機能を有する有機層（以下有機層と略す）を含み込み、電極間に直流電流を流すと有機層を構成する材料に応じた色の発光をする素子である。すなわち、いわゆる無機半導体で構成されたLED (Light Emitting Diode) と同様の原理で発光する。

【0003】 有機EL素子を用いた表示デバイスは、現在主流のフラットパネルディスプレイである液晶ディスプレイに対し以下のような優位性を持つ。

1) 自発光であるために視野角が広い。

2) 2～3ミリの薄さのディスプレイが容易に製造可能。

3) 偏光板を使わないことから発光色が自然。

4) 明暗のダイナミックレンジが広いので、表示が鮮明で生々しい。

5) 広い温度範囲で動作。

6) 応答速度が液晶より3桁以上速いため容易に動画表示が可能。

【0004】 しかしながら、この有機ELディスプレイの製造には液晶ディスプレイとは異なった困難さがある。

【0005】 製造の困難さの要因の一つとして、有機EL素子が水分により劣化することが知られている。水分の影響により、例えば、発光層と電極層との間で剥離が生じたり、構成材料が変質してしまったりして、ダークスポットと称する非発光領域が生じたり、発光面積が縮小したりして所定の品位の発光が維持できなくなってしまう。

【0006】 この問題を解決するための方法として、例えば、特開平5-36475号公報、同5-89959号公報、同7-169567号公報等に記載されているように、有機EL視像構造体部分を被う気密ケース、封止層等を基板上に密着固定して外部と遮断する技術が知られている。

【0007】 しかし、このような封止層等を設けたとしても、やはり、駆動時間の経過に伴い外部から侵入する水分の影響によって、発光輝度が減少したり、ダークスポットが生じたり、これが拡大したりして発光面積が縮小し、素子が劣化し、ひいては、発光不具合が顕化して使用不能になってしまう。

【0008】 また、有機EL構造体を気密ケース内に収納し、このケース内に乾燥剤を配置することが提案されている。例えば、特開平3-261091号公報には、乾燥剤として五酸化リン (P_2O_5) が開示されている。しかし、 P_2O_5 は水分を吸収してその水に溶解（溶解）し、リン酸となり、有機EL構造体に悪影響を及ぼしてしまう。また、 P_2O_5 の封入方法が著しく限られるため実用的ではない。

【0009】 特開平6-176867号公報には、微粉末固体脱水剤を外部の保護ケース内に充填する有機EL素子が開示されている。微粉末固体脱水剤としては、ゼオライト、活性アルミナ、シリカゲル、酸化カルシウムが挙げられている。しかし、外部ケース内に微粉末固体脱水剤を充填する工程や、この微粉末固体脱水剤が充填された外部ケースを取り付ける工程を必要とし、製造工程が煩雑となる。さらに、ゼオライトのような水分を物理吸着する乾燥剤を直接素子と接するような状態でケース内に配置することとすると、有機EL素子が発光する際の熱で吸着した水分を放出してしまうので、十分な劣

命が得られない。

【0010】これに対し、特開平9-148066号公報には、乾燥剤として化学的に水分を吸着するとともに吸着しても固体状態を維持する化合物、具体的には、アルカリ金属化合物、アルカリ土類金属化合物、硫酸塩、金属ハロゲン化合物が挙げられている。これらの化合物は水分を化学吸着するので、水分の再放出が殆どなく、素子の寿命は長くなる。しかし、固体乾燥剤を気密ケース内に保持することは容易でなく、しかも新たな工程を必要とし、素子の寿命としてもまだ不十分である。

【0011】特開平5-114486号公報、特開平5-41281号公報には、素子を脱水剤を含有するフッ素化合物水素からなる不溶性液状化合物中に保存する方法が開示されている。この方法は、有機EL素子を水分から保護する上である程度の効果はあるものの、前記脱水剤を含有する不溶性液状化合物を注入する工程を必要とし、封止工程が煩雑となる。

【0012】また、製造の難しさの大きな他の要因のひとつに、ほとんどの場合で正負の電極間に挟まれた有機層の膜厚が $1\mu\text{m}$ 以下であることがある。すなわち、図3に示すように、基板11上に形成された有機層13の膜厚と同程度かそれ以上のサイズのゴミ15が、有機層13成膜前にその下層である電極12上に付着している場合に、そのさらに上層として成膜される電極14と電極12とが短絡し、欠陥が発生しやすいという問題があった。

【0013】欠陥がある要素では、例えば、電極間でリーク電流が流れたり、ショートしたりする。さらに、リーク電流が流れるような状態でディスプレイを表示させると一見して明らかな不良が現れる。特に、単純マトリクス駆動によりディスプレイを表示させる場合には最も深刻な不良として現れ、例えば、テレビやコンピュータディスプレイを作った場合において、画質が劣化しているラインが発光したり、本来明るく表示されるべき部分が暗くなったという欠陥となる。こうした欠陥部分は、有機ELディスプレイを完成させ、実際に発光させて表示品質を評価するまでは発見が困難である。

【0014】同様にこうしたゴミが付着した部分から水分が浸透しやすく、非発光部（ダークスポット）が発生し、さらに時間とともにこのダークスポットが拡大進行する、という不具合も長く知られている。

【0015】液晶ディスプレイの製造においては、欠陥修正法としてレーザーリペアと呼ばれる方法が一般的に行われている。これは、例えば、図4に示すように、問題の発生している画素の配線やバーティカルをYAGレーザー等で焼き切り、ゴミを含めて有機層13や電極14を除去し、焼失部16を形成するという方法であり、歩留まり向上のために有効な手段として広く用いられている。

【0016】しかし、レーザーリペア法は、表示面等、有機EL構造体に直接レーザー光を照射可能な場所から行う必要があるが、表示面側にカラーフィルタ等が配置されているようなディスプレイではその部分でレーザー光が吸収されない道筋をたてていって行うことはできない。

【0017】また、従来の有機EL素子とは異なり、基板/電子注入電極/電子注入輸送層/発光層/ホール注入輸送層/ホール注入電極という構成の、いわゆる逆積層構造のように、封止層から光を取り出す構成であると、上記のような従来の封止手段では乾燥剤の配置が極めて困難である。

【0018】以上のように、従来の有機EL素子は、封止層からの光取り出しが困難であったり、レーザーリペア法を効果的に行うことが困難であったり、封止技術との共存が困難であった。このため、駆動時間の経過に伴う輝度の低下、ダークスポットの発生、拡大といった素子の劣化現象を抑制する効果が不十分であったり、ある程度の封止効果はあるとしても、封止工程が複雑になったり、製造の歩留まりが悪くコストがかかるといった問題を有していた。

【0019】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、封止層からの光取り出しが可能で、レーザーリペアを効果的にこなすことができ、不良箇所を適切に補修でき、製品の歩留まりを向上させ、しかも駆動時間の経過に伴う輝度の低下、ダークスポットの発生、拡大といった素子の劣化現象を抑制できる有機EL素子を実現することである。

【0020】

【課題を解決するための手段】上記目的は以下の構成により達成される。

- (1) 基板と、この基板上に形成された有機EL構造体と、この有機EL構造体を封止する封止板とを有し、前記封止板は、少なくとも波長 355nm 、 532nm および 1064nm のいずれかの光の透過率が80%以上であり、前記封止板を基板上に固定する接合部より内側であって前記有機EL構造体が形成されている領域より外側には、乾燥剤が配置されている有機EL素子。
- (2) 前記基板側の外部から有機EL構造体へ到達する光のうち、少なくとも波長 355nm 、 532nm および 1064nm のいずれかの光の透過率が70%以下である上記(1)の有機EL素子。
- (3) 前記有機EL構造体は、発光を封止層より取り出す逆積層構造を有する上記(1)または(2)の有機EL素子。
- (4) 前記有機EL構造体は、発光を基板および封止板の両側から取り出す積層構造を有する上記(1)～(3)のいずれかの有機EL素子。
- (5) 基板と、この基板上に形成された有機EL構造

体と、この有機E1構造体を封止する封止板とを有し、前記封止板は、少なくとも波長355nm、532nmおよび1064nmのいずれかの光の透過率が80%以上であり、前記封止板を基板上に固定する接合部より内側であって前記有機E1構造体が形成されている領域より外側には、乾燥剤が配置され、かつ前記有機E1構造体の少なくとも一部がレーザーリベアされている有機E1素子。

(6) 前記基板は、少なくとも波長355nm、532nmおよび1064nmのいずれかの光の透過率が70%以下である上記(5)の有機E1素子。

【0021】

【発明の実施の形態】本発明の有機E1素子は、基板と、この基板上に形成された有機E1構造体と、この有機E1構造体を封止する封止板とを有し、前記封止板は、少なくとも波長355nm、532nmまたは1064nmのいずれかの光の透過率が80%以上であり、前記封止板を基板上に固定する接合部より内側であって前記有機E1構造体が形成されている領域より外側には、乾燥剤が配置されている。

【0022】封止板は、少なくとも波長355nm、532nmまたは1064nmのいずれかの光の透過率が80%以上とし、前記封止板を基板上に固定する接合部より内側であって、有機E1構造体が形成されている領域より外側に乾燥剤を配置することにより、乾燥剤により有機E1素子を水分から強力に保護できるとともに封止板面からのレーザーリベア作業が可能となり、製品の歩留まりが向上する。

【0023】封止板は、基板外部より基板を介して有機E1構造体に到達する光のうち、波長：355、532、1064nmのいずれかの光の透過率が70%以下、特に0~50%程度の場合、少なくとも波長355nm、532nmまたは1064nmのいずれかの光の透過率が80%以上、特に85~95%程度であることが好ましい。

【0024】また、いわゆる逆偏置や、素子の両面(上下)より光を取り出す場合のように、封止板面からも光を取り出す構成の場合、少なくとも可視光領域、さらには波長350~700nm、特に450~680nmにおける光の透過率が80%以上、特に85~95%程度であることが好ましい。

【0025】封止板の材料としては、封止板として気密状態を維持し、所定の強度を有し、上記レーザー光透過率を有するものであれば特に限定されるものではないが、好ましくは平板状であって、ガラスや石英、樹脂等であり、特にガラスが好ましい。ガラス平板を用いることで、安価でしかも薄型の有機E1表示装置とすることができる。このようなガラス材として、コストの面からアルカリガラスが好ましいが、この他、ソーダ石灰ガラス、鉛アルカリガラス、ホウケイ酸ガラス、アルミノケ

イ酸ガラス、シリカガラス等のガラス組成のものも好ましい。特に、ソーダガラスで、表面処理の無いガラス材が安価に使用でき、好ましい。封止板としては、ガラス板以外にも、プラスチック板等を用いることもできる。

【0026】封止板の大きさとしては、特に限定されるものではなく、表示部位のデザイン、および回路設計等により、適宜好適な大きさに調整される。その厚さは、平板で通常、0.1~5mm程度である。なお、封止板に凹部を形成し、この部分に有機E1構造体、またはその一部を収納するようにすることも可能である。

【0027】封止板は、スペーサーを用いて高さを調整し、所望の高さに保持してもよい。スペーサーの材料としては、樹脂ビーズ、シリカビーズ、ガラスビーズ、ガラスファイバー等が挙げられ、特にガラスビーズ等が好ましい。スペーサーは、通常、粒径の揃った粒状物であるが、その形状は特に限定されるものではなく、スペーサーとしての機能に支障のないものであれば種々の形状であってもよい。その大きさとしては、円換算の直径が1~20μm、より好ましくは1~10μm、特に2~8μmが好ましい。このような直径のものは、粒長100μm以下程度であることが好ましく、その下限は特に規制されるものではないが、通常直径と同程度以上である。

【0028】なお、封止板に凹部を形成した場合には、スペーサーは使用しても、使用しなくてもよい。使用する場合は好ましい大ききとしては、前記範囲でよいが、特に2~8μmの範囲が好ましい。

【0029】スペーサーは、予め封止用接着剤中に混入されていても、接着時に混入してもよい。封止用接着剤中におけるスペーサーの含有量は、好ましくは0.01~30wt%、より好ましくは0.1~5wt%である。

【0030】本発明に使用される封止用接着剤としては、熱硬化型の接着剤も使用することができるが、有機E1構造体への影響を考慮すると光硬化型の接着剤が好ましい。例えば、エステルアクリレート、ウレタンアクリレート、エポキシアクリレート、メタミンアクリレート、アクリル樹脂アクリレート等の各種アクリレート、ウレタンポリエーテル等の樹脂を用いたラジカル接着剤や、エポキシ、ビニルエーテル等の樹脂を用いたカチオン系接着剤、チオール・エン付加型樹脂系接着剤等が挙げられ、中でも酸素による阻害が無く、光照射後も重合反応が進行するカチオン系接着剤が好ましい。

【0031】カチオン系接着剤としては、カチオン硬化タイプの紫外線硬化型エポキシ樹脂系接着剤が好ましい。有機E1構造体部分の各層構成材料のガラス転移温度が140℃以下、特に80~100℃程度である。従って、通常の熱硬化型の接着剤を用いても、その硬化温度が140~180℃程度であるため、その硬化の際に有機E1構造体が酸化してしまい、特性の劣化が生じてしまうという問題がある。一方、紫外線硬化系接着剤の場合

合は、このような有機Eシ構造体の軟化というような問題は生じないが、現在一般に用いられている紫外線硬化接着剤はアクリル系であり、その硬化の際にその成分中のアクリルモノマーが揮発し、それが上記有機Eシ構造体の各種材料に悪影響を及ぼし、その特性を劣化させるという問題がある。そこで、本発明においては、以上のような問題のない、あるいは極めて少ない接着剤である、上記のカチオン硬化タイプの紫外線硬化型エポキシ樹脂接着剤を用いることが好ましい。

【0032】なお、紫外線硬化型エポキシ樹脂接着剤として市販されているものの中には、紫外線加熱硬化併用型のエポキシ樹脂接着剤が含まれる場合があるが、この場合には、ラジカル硬化タイプのアクリル系樹脂と加熱硬化タイプのエポキシ樹脂が混合あるいは変性している場合が多く、前記のアクリル系樹脂のアクリルモノマーの揮発の問題や熱硬化型エポキシ樹脂の硬化温度の問題が解決しておらず、本発明の有機Eシディスプレイに用いる接着剤としては好ましくない。

【0033】カチオン硬化タイプの紫外線硬化型エポキシ樹脂接着剤とは、主たる硬化剤として紫外線等の光照射による光分解でルイス酸触媒を放出するルイス酸置換硬化剤を含み、光照射により発生されたルイス酸が触媒となって主成分であるエポキシ樹脂がカチオン重合型の反応機構により重合し、硬化するタイプの接着剤である。

【0034】上記接着剤の主成分たるエポキシ樹脂としては、エポキシ化オレフィン樹脂、脂環式エポキシ樹脂、ノボラックエポキシ樹脂等が挙げられる。また、上記硬化剤としては、芳香族ジアニウムのルイス酸塩、ジアルキルジアニウムのルイス酸塩、トリアルキルセリウムのルイス酸塩等が挙げられる。これらのうちでは、ジアルキルジアニウムのルイス酸塩が好ましい。

【0035】接着剤の塗布量としては、積層されている有機Eシ構造体の大きさや有機Eシ素子が構成されるディスプレイの種類や構造等にもよるが、好ましくは $6 \times 10^{-3} \sim 2 \times 10^{-2} \text{ g/cm}^2$ 、特に $8 \times 10^{-3} \sim 2 \times 10^{-2} \text{ g/cm}^2$ 程度が好ましい。また、接着剤層の厚みとしては、通常封止板の配置位置の高さ、すなわち積層されている有機Eシ構造体の厚みに、所定の空隙を確保できる厚みとなり、特に限制されるものではないが、通常 $5 \times 10^2 \sim 1 \times 10^3 \text{ nm}$ 、好ましくは $5 \times 10^2 \sim 5 \times 10^3 \text{ nm}$ 、特に $2 \times 10^2 \sim 2 \times 10^3 \text{ nm}$ 程度である。

【0036】接着剤を用いて、封止板を接着し密封する、封止ガスは、Ar、He、N₂等の不活性ガス等が好ましい。また、この封止ガスの水分含有量は、100 ppm以下、より好ましくは10 ppm以下、特に1 ppm以下であることが好ましい。この水分含有量に下限値は特にないが、通常0.1 ppm程度である。

【0037】乾燥剤としては、所望の吸湿効果を発揮し、固定用の有機化合物等と容易に反応しないようなものであれば特に限定されるものではないが、例えば、水素化カルシウム(CaH₂)、水素化ストロンチウム(SrH₂)、水素化バリウム(BaH₂)、水素化アルミニウムリチウム(AlLiH₄)、酸化ナトリウム(Na₂O)、酸化カリウム(K₂O)、酸化カルシウム(CaO)、酸化バリウム(BaO)、酸化マグネシウム(MgO)等を挙げることができる。

【0038】上記乾燥剤のなかでも特に、水素化カルシウム(CaH₂)、水素化ストロンチウム(SrH₂)、水素化バリウム(BaH₂)および水素化アルミニウムリチウム(AlLiH₄)等が好ましい。

【0039】乾燥剤は、封止板を基板に固定する接合部より内側であって前記有機Eシ構造体が形成されている領域より外側に配置される。乾燥剤を有機Eシ素子が成膜している領域より外側に配置することにより、封止板熱からレーザーリベアを行うことができる。また、封止板側から光を取り出す構成の場合にも有効である。乾燥剤は上記領域内であればいずれの場所に配置されてもよいが、有機Eシ構造体と接触しない位置であることが望ましい。また好ましくは、有機Eシ構造体の外周部分にすべて覆い、かつこの乾燥剤と、封止板および基板との間に隙間が生じないように、つまり、外部から進入した水分が、必ず乾燥剤層を通過して有機Eシ構造体に到達するよう配置されていることが望ましい。

【0040】乾燥剤を所定の位置に、所定の形状に配置する方法としては、バインダーを用いたり、導気性を有する樹脂中に配置したりして固定すればよい。

【0041】バインダーとしては、ワックス、油脂等や、高分子樹脂等を用いることができる。

【0042】ワックスは、ワックス(具体的には、パラフィンワックスやマイクロクリスタリンワックス等の石油系ワックス、植物系ワックス、動物系ワックス、鉱物系ワックスのような天然ワックス等)等の他、油脂(具体的には、脂肪または固体脂肪と称されるもの)等のようにワックスと同等な性質を有する有機化合物を用いることができる。ワックスや油脂の成分は、炭化水素(具体的には、炭素数2以上のアルカン系の直鎖炭化水素等)、脂肪酸(具体的には、炭素数12以上のアルカン系の直鎖炭化水素の脂肪酸等)、脂肪酸エステル(具体的には、炭素数20以上の飽和脂肪酸とメチルアルコール等の低級アルコールとから得られる飽和脂肪酸のメチルエステル等)、脂肪酸アミド(具体的には、オレイン酸アミド、エルカ酸アミドなどの不飽和脂肪酸アミド等)、脂肪族アミン(具体的には、炭素数16以上の脂肪族第1アミン)、高級アルコール(具体的には、炭素数16以上のn-アルキルアルコール)などである。これらのなかでも特に石油系ワックスが好ましい。

【0043】高分子化合物は、塗布工程を容易に行うこ

とができ、乾燥剤との組み合わせにより、乾燥剤と容易に反応しないような材料を用いることが好ましい。具体的に、以下の材料の中から乾燥剤との組み合わせにおいて、最適なものを選択するよい。例えば、ポリエチレン樹脂 (PE)、ポリプロピレン樹脂 (PP) 等が挙げられる。また、ホットメルト材として、エチレン-酢酸ビニル重合体 (EVA) (酢酸ビニル含有率が 15~50%程度) 等を用いてもよい。

【0044】上記高分子有機化合物は、好ましくは炭化水素系、またはハロゲン化炭化水素系の溶剤に溶解させて用いてもよい。高分子有機化合物を溶解させるための炭化水素系、またはハロゲン (F, Cl, Br および I) 化炭化水素系溶剤としては、上記高分子有機化合物が可溶であって、混合した乾燥剤と化学反応しにくいものであることが必要である。溶剤も、低吸湿性のものが好ましい。

【0045】具体的には、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、シクロヘキサン、エチルシクロヘキサン、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、ジクロロメタン、クロロホルム、四塩化炭素、ジクロロエタン、トリクロロエタン、テトラクロロエタン、ジクロロプロパン、クロロベンゼンなどの中から好適なものを選択して使用すればよい。

【0046】上記高分子有機化合物は、溶剤:100重量部に対して10~150重量部、特に20~100重量部程度添加、溶解し、使用される。

【0047】乾燥剤の含有量としては、上記有機化合物を含めた全成分に対して、好ましくは5~80重量%、特に20~70重量%である。乾燥剤の含有量が5重量%に満たないと乾燥剤による吸水効果が十分でなくなり、70重量%を超えると乾燥剤を有機化合物により固定・保持することが困難となり、乾燥剤の脱着などにより素子にダメージを与えるおそれが生じる。乾燥剤は、通常、上記有機化合物中に分散された状態で用いられる。乾燥剤の平均粒径としては、0.1~10 μ m程度である。

【0048】上記高分子有機化合物と乾燥剤との混合物の密度量、配置量としては、使用する材料の比重にもよるが、0.001~0.5g/cm²、特に0.01~0.1g/cm²程度が好ましい。塗布方法としては、ブレードコート、ロールコート、刷毛塗り、印刷等の他、ディスペンサー等を用いてもよい。また、半圓形状のものを貼り付けるようにしてもよい。

【0049】基板材料としては、基板側から発光した光を取り出す構成の場合、ガラスや石英、樹脂等の透明ないし半透明材料を用いる。また、逆構造の場合は、基板は透明でも不透明でもよく、不透明である場合には、金属、セラミックス等を使用してもよい。

【0050】基板側から光を取り出す構成の場合、基板、またはこの基板のいずれかの面に形成されている層

を透過する光、つまり基板外部側から有機EL構造体に到達する光のうち、少なくとも波長355nm、532nmまたは1064nmのいずれかの光の透過率が70%以下の場合、封止板の少なくとも波長355nm、532nmまたは1064nmのいずれかの光の透過率が80%以上、特に85~95%程度であることが好ましい。

【0051】例えば、基板に色フィルター膜や蛍光性物質を含む色変換膜、あるいは誘電体反射膜を用いて発光色をコントロールする場合がある。こうした場合、基板外部側から有機EL構造体に到達する光のうち、少なくとも波長355nm、532nmまたは1064nmのいずれかの光の透過率が70%以下となり、基板側からのレーザリベアが困難となる。そこで、封止板の少なくとも波長355nm、532nmまたは1064nmのいずれかの光の透過率が80%以上とすることにより、封止板側からのレーザリベアが可能となる。

【0052】色フィルター膜には、液晶ディスプレイ等で用いられているカラーフィルターを用いれば良いが、有機EL素子の発光する光に合わせてカラーフィルターの特性を調整し、取り出し効率・色純度を最適化すればよい。

【0053】また、EL素子材料や蛍光変換層が光吸収するような短波長の外光をカットできるカラーフィルターを用いることで、素子の暗光性・表示のコントラストも向上する。

【0054】また、誘電体多層膜のような光学薄膜を用いてカラーフィルターの代わりにしてもよい。

【0055】蛍光変換フィルター膜は、EL発光の光を吸収し、蛍光変換膜中の蛍光体から光を放出させることで、発光色の色変換を行うものであるが、組成としては、バインダー、蛍光材料、光吸収材料の三つから形成される。

【0056】蛍光材料は、基本的には蛍光量子収率が高いものを用いれば良く、EL発光波長域に吸収が強いことが望ましい。実際に、レーザー色素などが適しており、ローダミン系化合物・ペリレン系化合物・シアニン系化合物・フタロシアニン系化合物 (サブフタロシアニン等も含む)、ナフトロイミド系化合物・縮合環状化合物系化合物・縮合複素環系化合物・ステリル系化合物・クマリン系化合物等を用いればよい。

【0057】バインダーは、基本的に蛍光を消光しないような材料を選べば良く、フォトリソグラフィー・印刷等で微細なパターンニングが出来るようなものが好ましい。また、ITO、IZOの成膜時にダメージを受けにくいような材料が好ましい。

【0058】光吸収材料は、蛍光材料の光吸収が足りない場合に用いるが、必要のない場合は用いなくても良い。また、光吸収材料は、蛍光性材料の蛍光を消光しないような材料を選べばよい。

【0059】次に、図を参照しつつ本発明の有機EL素

子についてより具体的に説明する。図1は、本発明の有機EL素子の構成例を示す概略断面図である。図1において、基板1上に形成されている有機EL構造体3と、この有機EL構造体3を覆うように所定間隔をおいて配置されている封止板2とを有する。また、封止板2は接着剤4により接着・固定され、封止される。そして、封止板を基板上に接着剤4で固定している接合部より内側であって前記有機EL構造体3が形成されている領域より外側には、乾膜層5が配置されている。

【0060】有機EL構造体から得られる発光光は、基板面から取り出すことができる。ホール注入電極は、通常基板側の電極として形成され、発光した光を取り出す構成であるため、透明ないし半透明な電極が好ましい。透明電極としては、ITO（錫ドーパ酸化インジウム）、IZO（亜鉛ドーパ酸化インジウム）、ZnO、SnO₂、In₂O₃等が挙げられるが、好ましくはITO（錫ドーパ酸化インジウム）、IZO（亜鉛ドーパ酸化インジウム）が好ましい。ITOは、通常In₂O₃とSnOとを化学量論組成で含有するが、量は多少これから偏倚していてもよい。

【0061】本発明の有機EL構造体は、以下のような構成により得ることができる。ホール注入電極は、通常基板側の電極として形成され、発光した光を取り出す構成であるため、透明ないし半透明な電極が好ましい。透明電極としては、ITO（錫ドーパ酸化インジウム）、IZO（亜鉛ドーパ酸化インジウム）、ZnO、SnO₂、In₂O₃等が挙げられるが、好ましくはITO（錫ドーパ酸化インジウム）、IZO（亜鉛ドーパ酸化インジウム）が好ましい。ITOは、通常In₂O₃とSnOとを化学量論組成で含有するが、量は多少これから偏倚していてもよい。

【0062】ホール注入電極の厚さは、ホール注入を十分行える一定以上の厚さを有すればよく、好ましくは10～500nm、さらには300～3000nmの範囲が好ましい。また、その上層は特に制限はないが、あまり厚いと剥離、加工性の悪化、応力による障害、光透過性の低下や、表面の粗さによるリーク等の問題が生じうる。逆に厚さが薄すぎると、製造時の膜欠陥やホール輸送能力、低抵抗の点で問題がある。

【0063】このホール注入電極は蒸着法等によっても形成できるが、好ましくはスパッタ法により形成することが好ましい。

【0064】光を取り出す側の電極は、発光波長帯域、通常400～700nm、特に各発光光に対する光透過率が50%以上、より好ましくは60%以上、特に80%以上、さらには90%以上であることが好ましい。透過率が低くなると、発光層からの発光自体が減衰され、発光素子として必要な輝度を得難くなってくる。なお、コントラスト比を向上させたりして視認性を向上させる目的のため、比較的低い透過率とする場合もある。

【0065】電子注入電極としては、低仕事関数の物質が好ましく、例えば、K、Li、Na、Mg、La、C

e、Ca、Sr、Ba、Al、Ag、In、Sn、Zn、Zr等の金属元素単体、または安定性を向上させるためにそれらを含む2成分、3成分の合金系を用いることが好ましい。合金系としては、例えばAg・Mg（Ag：1～20at%）、Al・Li（Li：0.3～1.4at%）、In・Mg（Mg：50～80at%）、Al・Ca（Ca：5～20at%）等が好ましい。また、これらの酸化物を、補助電極と組み合わせて形成してもよい。なお、電子注入電極は蒸着法やスパッタ法で形成することが可能である。

【0066】電子注入電極薄膜の厚さは、電子注入を十分行える一定以上の厚さとするべく、0.1nm以上、好ましくは1nm以上とすればよい。また、その上層には特に制限はないが、通常膜厚は1～500nm程度とすればよい。

【0067】正極層のときには、電子注入電極上に保護電極を設けてもよい。保護電極の厚さは、電子注入効率を確保し、水分や酸素あるいは有機溶媒の浸入を防止するため、一定以上の厚さとするべく、好ましくは50nm以上、さらには100nm以上、特に100～1000nmの範囲が好ましい。保護電極層が薄すぎると、その効果が得られず、また、保護電極層の浸透阻障性が低くなってしまう。電子電極との接続が十分でなく、一方、保護電極層が厚すぎると、保護電極層の抵抗が大きくなるため、ゲータスポットの成長速度が遅くなってしまふ。

【0068】電子注入電極と保護電極とを併せた全体の厚さとしては、特に制限はないが、通常100～1000nm程度とすればよい。

【0069】電極成膜後に、前記保護電極に加えて、SiO₂等の無機材料、テフロン、塩素を含むフッ化炭素重合体等の有機材料等を用いた保護層を形成してもよい。保護層は透明でも不透明であってもよく、保護層の厚さは50～1200nm程度とする。保護層は、前記の反応性スパッタ法に加え、一般的なスパッタ法、蒸着法、PECVD法等により形成すればよい。

【0070】次に、有機EL構造体の有機物層について評述する。

【0071】発光層は、少なくとも発光機能に関与する1種類、または2種類以上の有機化合物層の積層からなる。

【0072】発光層は、ホール（正孔）および電子の注入機能、それらの輸送機能、ホールと電子の再結合により激起子を生産させる機能を有する。発光層には、比較的電子的にニュートラルな化合物を用いることで、電子とホールを容易かつバランスよく注入・輸送することができるとする。

【0073】発光層は、必要により、狭義の発光層の他、さらに有機材料のホール輸送層を設けたり、電子注入輸送層等を有していてもよい。

【0074】必要により設けられるホール輸送層は、ホール注入電極からのホールの注入を容易にする機能、ホールを安定に輸送する機能および電子を妨げる機能を有するものであり、電子注入輸送層は、電子注入電極からの電子の注入を容易にする機能、電子を安定に輸送する機能およびホールを妨げる機能を有するものである。これらの層は、発光層に注入されるホールや電子を増大・閉じこめさせ、再結合領域を最適化させ、発光効率を改善する。

【0075】発光層の厚さ、ホール輸送層の厚さおよび電子注入輸送層の厚さは、特に制限されるものではなく、形成方法によっても異なるが、通常5～500nm程度、特に10～300nmとすることが好ましい。

【0076】ホール輸送層の厚さおよび電子注入輸送層の厚さは、再結合・発光領域の設計によるが、発光層の厚さと同程度または1/10～1/100倍程度とすればよい。電子の注入層と輸送層とを分ける場合は、注入層は1nm以上、輸送層は1nm以上とするのが好ましい。このときの注入層、輸送層の厚さの上限は、通常、注入層で500nm程度、輸送層で500nm程度である。このような膜厚については、注入輸送層を2層設けるときも同じである。

【0077】有機EL素子の発光層には、発光機能を有する化合物である蛍光性物質を含有させる。このような蛍光性物質としては、例えば、特開昭63-26469号公報に開示されているような化合物、例えばキナクリドン、ルブレン、スチリル系色素等の化合物から選択される少なくとも1種が挙げられる。また、トリス(8-キノリノラト)アルミニウム等の8-キノリノールまたはその誘導体を配位子とする金属錯体色素などのキノリン誘導体、テトラフェニルブタジエン、アントラセン、ペリレン、コロンセン、1,2-ジテロペリノ誘導体等が挙げられる。さらに、特開平8-12600号公報(特願平6-110569号)に記載のフェニルアントラセン誘導体、特開平8-12969号公報(特願平6-114456号)に記載のテトラアリアルエテン誘導体等を用いることができる。

【0078】また、それ自体で発光が可能なホスト物質と組み合わせて使用することが好ましく、ドープメントとしての使用が好ましい。このような場合の発光層における化合物の含有量は、0.01～10wt%、さらには0.1～5wt%であることが好ましい。ホスト物質と組み合わせ使用することによって、ホスト物質の発光波長特性を変化させることができ、長波長に移行した発光が可能になるとともに、素子の発光効率や安定性が向上する。

【0079】ホスト物質としては、キノリノラト錯体が好ましく、さらには8-キノリノールまたはその誘導体を配位子とするアルミニウム錯体が好ましい。このようなアルミニウム錯体としては、特開昭63-26469

2号、特開平3-255190号、特開平5-70733号、特開平5-258859号、特開平6-215874号等に開示されているものを挙げることができる。

【0080】具体的には、まず、トリス(8-キノリノラト)アルミニウム、ビス(8-キノリノラト)マグネシウム、ビス(ペンゾ[イ]-8-キノリノラト)亜鉛、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)アルミニウムオキシド、トリス(8-キノリノラト)インジウム、トリス(5-メチル-8-キノリノラト)アルミニウム、8-キノリノラトリチウム、トリス(5-クロロ-8-キノリノラト)ガリウム、ビス(5-クロロ-8-キノリノラト)カルシウム、5,7-ジクロロ-8-キノリノラトアルミニウム、トリス(5,7-ジブromo-8-ヒドロキシキノリノラト)アルミニウム、ポリ[亜鉛(II)-ビス(8-ヒドロキシ-5-キノリニル)メタン]等がある。

【0081】また、8-キノリノールまたはその誘導体のほか他の配位子を有するアルミニウム錯体であってもよく、このようなものとしては、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)フェノラト)アルミニウム(II)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)オルトクレゾラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)メタクレゾラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)パラクレゾラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)オルトフェニルフェノラト)アルミニウム(II)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)メタフェニルフェノラト)アルミニウム(II)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)パラフェニルフェノラト)アルミニウム(II)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(2,3-ジメチルフェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(2,6-ジメチルフェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(3,4-ジメチルフェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(3,5-ジメチルフェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(3,5-ジテロペリルフェノラト)アルミニウム(II)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(2,4,6-トリフェニルフェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(2,3,6-トリメチルフェノラト)アルミニウム(II)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(2,3,5,6-テトラメチルフェノラト)アルミニウム(II)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(1-ナフトラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(2-ナフトラト)アルミニウム(II)、ビス(2,4-ジメチル-8-キノリノラト)

(オルトフェニルフェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2,4-ジメチル-8-キノリノラト)(パラフェニルフェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2,4-ジメチル-8-キノリノラト)(メタフェニルフェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2,4-ジメチル-8-キノリノラト)(3,5-ジメチルフェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2,4-ジメチル-8-キノリノラト)(パラクレゾラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-4-メトキシ-8-キノリノラト)(パラフェニルフェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-5-シアノ-8-キノリノラト)(オルトクレゾラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-6-トリフルオロメチル-8-キノリノラト)(2-ナフトラト)アルミニウム(III)等がある。

【0082】このほか、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)アルミニウム(III)-μ-オキソビス(2-メチル-8-キノリノラト)アルミニウム(III)、ビス(2,4-ジメチル-8-キノリノラト)アルミニウム(III)-μ-オキソビス(2,4-ジメチル-8-キノリノラト)アルミニウム(III)、ビス(4-エチル-2-メチル-8-キノリノラト)アルミニウム(III)-μ-オキソビス(4-エチル-2-メチル-8-キノリノラト)アルミニウム(III)、ビス(5-シアノ-2-メチル-8-キノリノラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-5-トリフルオロメチル-8-キノリノラト)アルミニウム(III)-μ-オキソビス(2-メチル-4-メトキシキノリノラト)アルミニウム(III)、ビス(5-シアノ-2-メチル-8-キノリノラト)アルミニウム(III)-μ-オキソビス(5-シアノ-2-メチル-8-キノリノラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-5-トリフルオロメチル-8-キノリノラト)アルミニウム(III)-μ-オキソビス(2-メチル-5-トリフルオロメチル-8-キノリノラト)アルミニウム(III)等であってもよい。

【0083】このほかのホスト物質としては、特開平8-12600号公報(特願平6-110569号)に記載のフェニルアントラセン誘導体や特開平8-12969号公報(特願平6-114456号)に記載のテトラアリールエテン誘導体なども好ましい。

【0084】発光層は電子注入輸送層を兼ねたものであってもよく、このような場合はトリス(8-キノリノラト)アルミニウム等を使用することが好ましい。これらの発光性物質を蒸着すればよい。

【0085】また、発光層は、必要に応じて、少なくとも1種のホール注入輸送性化合物と少なくとも1種の電子注入輸送性化合物との混合層とすることも好ましく、さらにはこの混合層中にドーパントを含有させることが好ましい。このような混合層における化合物の含有量

は、0.01~20wt%、さらには0.1~15wt%とすることが好ましい。

【0086】混合層では、キャリアのホッピング伝導パスができるため、各キャリアは積極的に有機物質中を移動し、逆の極性のキャリア注入は起こりにくくなるため、有機化合物がダメージを受けにくくなり、素子寿命がのびるという利点がある。また、前述のドーパントをこのような混合層に含有させることにより、混合層自体のもつ発光波長特性を変化させることができ、発光波長を長波長に移動させることができるとともに、発光強度を高め、素子の安定性を向上させることもできる。

【0087】混合層に用いられるホール注入輸送性化合物および電子注入輸送性化合物は、各々、後述のホール注入輸送性の化合物および電子注入輸送性の化合物の中から選択すればよい。なかでも、ホール輸送層用の化合物としては、強い蛍光を持ったアミン誘導体、例えばホール輸送材料であるトリフェニルジアミン誘導体、さらにはスチリルアミン誘導体、芳香族縮合環を持つアミン誘導体を用いるのが好ましい。

【0088】電子注入輸送性の化合物としては、キノリン誘導体、さらには8-キノリノールないしその誘導体を配位子とする金属錯体、特にトリス(8-キノリノラト)アルミニウム(A1q3)を用いることが好ましい。また、上記のフェニルアントラセン誘導体、テトラアリールエテン誘導体を用いるのも好ましい。

【0089】ホール注入輸送性の化合物としては、強い蛍光を持ったアミン誘導体、例えば上記のホール輸送材料であるトリフェニルジアミン誘導体、さらにはスチリルアミン誘導体、芳香族縮合環を持つアミン誘導体を用いるのが好ましい。

【0090】この場合の混合比は、それぞれのキャリア移動度とキャリア濃度によるが、一般的には、ホール注入輸送性化合物の化合物/電子注入輸送性化合物を有する化合物の重量比が、1/99~99/1、さらには好ましくは10/90~90/10、特に好ましくは20/80~80/20程度となるようにすることが好ましい。

【0091】また、混合層の厚さは、分子層一層に相当する厚み以上で、有機化合物層の膜厚未満とすることが好ましい。具体的には1~85nmとすることが好ましく、さらには5~60nm、特に5~50nmとすることが好ましい。

【0092】また、混合層の形成方法としては、異なる蒸着源より蒸発させる共蒸着が好ましいが、蒸気圧(蒸発温度)が同程度あるいは非常に近い場合には、互の同じ蒸着ボード内で混合させておき、蒸着することもできる。混合層は化合物同士が均一に混合している方が好ましいが、場合によっては、化合物が均等に存在するものであってもよい。発光層は、一般的には、有機発光物質を蒸着するか、あるいは、樹脂バインダー中に分散させてコーティングすることにより、発光層を所定の厚さに

形成する。

【0093】また、ホール注入輸送層には、例えば、特開昭63-295695号公報、特開平2-191694号公報、特開平3-7922号公報、特開平5-234681号公報、特開平5-239455号公報、特開平5-299174号公報、特開平7-126225号公報、特開平7-126226号公報、特開平8-100172号公報、EP065095A1等に記載されている各種有機化合物を用いることができる。例えば、テトラリールベンジジン化合物(テトラリールジアニンないしトリフェニルジアニン：TPD)、芳香族三級アミン、ヒドロゾン誘導体、カルバゾール誘導体、トリアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、アミノ基を有するオキサジアゾール誘導体、ポリチオフェン等である。これらの化合物は、1種のみを用いても、2種以上を併用してもよい。2種以上を併用するときは、別層にして積層したり、混合したりすればよい。

【0094】ホール注入輸送層をホール注入層とホール輸送層とに分けて設ける場合は、ホール注入輸送層用の化合物のなかから好ましい組合せを選択して用いることができる。このとき、ホール注入電極(ITO等)側からイオン化ポテンシャルの小さい化合物の順に積層することが好ましい。また、ホール注入電極表面には薄膜性の良質な化合物を用いることが好ましい。このような積層層については、ホール注入輸送層を2層以上設けるとも同義である。このような積層層とすることによって、駆動電圧が低下し、電流リークの発生やダークスポットの発生・成長を防ぐことができる。また、素子化する場合、蒸着を用いているので1~10nm程度の薄い膜も均一かつピンホールフリーとすることができるため、ホール注入層にイオン化ポテンシャルが小さく、可視部を吸収もつような化合物を用いても、発光色の色調変化や再吸収による効率の低下を防ぐことができる。ホール注入輸送層は、発光層等と同様に上記の化合物を蒸着することにより形成することができる。

【0095】電子注入輸送層には、トリス(8-キノリノラト)アルミニウム(Alq3)等の8-キノリノールまたはその誘導体を配位子とする有機金属錯体などのキノリン誘導体、オキサジアゾール誘導体、ペリレン誘導体、ヒリジン誘導体、ヒリミジン誘導体、キノキサリン誘導体、ジフェニルキノリン誘導体、ニトロ置換フルオレン誘導体等を用いることができる。電子注入輸送層は発光層を兼ねたものであることもよく、このような場合はトリス(8-キノリノラト)アルミニウム等を使用することが好ましい。電子注入輸送層の形成は、発光層と同様に、蒸着等によればよい。

【0096】電子注入輸送層を電子注入層と電子輸送層とに分けて積層する場合には、電子注入輸送層用の化合物の中から好ましい組み合わせを選択して用いることができる。このとき、電子注入電極側から電子親和力値

の大きい化合物の順に積層することが好ましい。このような積層層については、電子注入輸送層を2層以上設けるとも同様である。

【0097】ホール注入輸送層、発光層および電子注入輸送層の形成には、対置電極が形成できることから、真空蒸着法を用いることが好ましい。真空蒸着法を用いた場合、アモルファス状態または結晶粒径が0.2μm以下の均質な薄膜が得られる。薄膜粒径が0.2μmを超えていると、不均一な発光となり、素子の駆動電圧を高くしなければならなくなり、ホールの注入効率も著しく低下する。

【0098】真空蒸着の条件は特に限定されないが、10⁻⁴Pa以下の真空度とし、蒸着速度は0.01~1nm/sec程度とすることが好ましい。また、真空中で連続して各層を形成することが好ましい。真空中で連続して形成すれば、各層の界面に不純物が吸着することを防ぐため、高特性が得られる。また、素子の駆動電圧を低くしたり、ダークスポットの発生・成長を抑制したりすることができる。

【0099】これら各層の形成に真空蒸着法を用いる場合において、1層に複数の化合物を含有させる場合、化合物を入れた各ボートを個別に温度制御して共蒸着することが好ましい。

【0100】本発明の有機EL素子は、例えば、基板/ホール注入電極/ホール注入輸送層/発光層/電子注入輸送層/電子注入電極と順次積層された構成としてもよい。また、基板/電子注入電極/電子注入輸送層/発光層/ホール注入輸送層/ホール注入電極と順次積層された構成(逆積層)としてもよい。

【0101】また、上記素子は、電子注入電極を透明とするか、膜厚を極薄に薄くして他の透明電極と組み合わせて電子注入電極側からの光取り出しが可能となり、素子の両面(上下)より光を取り出す構成としてもよい。

【0102】有機EL素子は、直流駆動やパルス駆動され、また交流駆動も可能である。印加電圧は、通常、2~30V程度である。

【0103】

【実施例】 【実施例1】

<乾燥剤・樹脂混合物の調整：サンプル1>有機化合物としてワックス(日化精工社製、商品名：フルーフワックス、mp: 約90℃)を用い、乾燥剤としてC₆H₆を用いた。次に、水分含有率を100ppm以下のN₂雰囲気下で前記ワックスを150℃まで加熱し、前記ワックス:100重量部に対し乾燥剤:100重量部添加し、混合・攪拌し、乾燥剤・樹脂混合物を得た。

【0104】次いで、前記乾燥剤・樹脂混合物を剥離板の有機EL構造体と対向する面上に塗布した。塗布領域としては、有機EL構造体と対向する部分から剥離板を基板上に固定する接合部との間の部分とし、さらに有機

EL構造体と対向する部分と接合部から0.5mm程度離開させた。このときの塗布量は、約0.05g/cm²とした。

【0105】この乾燥剤・樹脂混合物が塗布されたガラス封止板を室温下で放置し冷却した。室温下で乾燥剤・樹脂混合物は硬化し、流動現象は全く見られなかった。

【0106】<乾燥剤・樹脂混合物の調整：サンプル2>有機化合物としてポリエチレン系樹脂(三井化学社製、商品名：ハイワックス410P、 η_{sp} :118℃)を用い、乾燥剤としてCaH₂を用いた。次に、水分含有率が100ppm以下のN₂雰囲気下で前記樹脂を150℃まで加熱し、前記樹脂：100重量部に対し乾燥剤を100重量部添加し、混合・攪拌し、乾燥剤・樹脂混合物を得た。

【0107】次いで、前記乾燥剤・樹脂混合物を封止板の有機EL構造体と対向する面上に塗布した。塗布領域としては、有機EL構造体と対向する部分から封止板を基板に固定する接合部との間の部分とし、さらに有機EL構造体と対向する部分と接合部から0.5mm程度離開させた。このときの塗布量は、約0.05g/cm²とした。

【0108】次いで、この乾燥剤・樹脂混合物が塗布されたガラス封止板を室温下で放置し冷却した。室温下で乾燥剤・樹脂混合物は硬化し、流動現象は全く見られなかった。

【0109】<乾燥剤・樹脂混合物の調整：サンプル3>有機化合物としてポリスチレン(数平均分子量：350000)を用い、これに溶剤としてトルエン、乾燥剤CaH₂を用いた。次に、N₂雰囲気下で前記溶剤100重量部に対して前記樹脂50重量部添加し、攪拌・混合した後、さらに乾燥剤を前記樹脂100重量部に対し100重量部添加して攪拌・混合し、乾燥剤・樹脂混合物を得た。

【0110】次いで、前記乾燥剤・樹脂混合物を封止板の有機EL構造体と対向する面上に塗布した。塗布領域としては、有機EL構造体と対向する部分から封止板を基板に固定する接合部との間の部分とし、さらに有機EL構造体と対向する部分と接合部から0.5mm程度離開させた。また、このときの塗布量は、約0.05g/cm²とした。

【0111】次いで、この乾燥剤・樹脂混合物が塗布されたガラス封止板を150℃で放置し脱気・乾燥させた。室温下で乾燥剤・樹脂混合物は完全に硬化し、流動現象は全く見られなかった。

【0112】<有機EL素子の作製>ガラス基板としてコーニング社製商品名7059基板を中性洗剤を用いてスクラップ洗浄した。

【0113】ガラス基板上に補助配線11を形成し、引き続き、網状分散型のPEDのカラーフィルター層を形成した。これは、アクリル系樹脂に顔料を分散させた材

料で、市販の薬液をスピコートし、アブリベークした後には露光、現像、キュアを繰り返して形成したものである。

【0114】さらに、カラーフィルター層の表面を平坦化するため、やはりアクリル系樹脂の塗布・乾燥のオーバークート層を、カラーフィルター層と同じ要領で形成した。これらの層にはコンタクトホールが形成されており、次に形成されるITO電極層と補助配線が接続される構造になっている。このカラーフィルター層は、波長532nmにおけるレーザ光の透過率が10%以下であった。

【0115】この、カラーフィルター層が形成された基板上にITO酸化物ターゲットを用いRFマグネトロンスパッタリング法により、基板温度250℃で、膜厚200nmのITOホール注入電極層を形成し、2nm×2nmドットの露露にパターンニングした。

【0116】ITO電極層等が形成された基板の表面をUV/O₂洗浄した後、真空蒸着装置の基板ホルダーに固定して、箱内を1×10⁻⁴Pa以下まで減圧した。

【0117】次いで、蒸着法により、4,4',4'-トリス(4-メチルフェニル)-N,N'-トリフェニルアミノ)トリフェニルアミン(m-MTDATA)を蒸着速度0.1nm/secで5nmの厚さに蒸着してホール注入層を形成し、N,N'-ジフェニル-N,N'-m-トリル-4,4'-ジアニノ-1,1'-ビフェニル(TPD)を蒸着速度0.1nm/secで20nmの厚さに蒸着してホール輸送層を形成した。

【0118】さらに、減圧を保ったまま、N,N,N',N'-テトラキス(m-ビフェニル)-1,1'-ビフェニル-4,4'-ジアニノ(TPD)と、トリス(8-キノリノラト)アルミニウム(Alq3)と、ルprenとを、全体の蒸着速度0.2nm/secとして100nmの厚さに蒸着し、発光層とした。TPD:Alq3=1:1(重量比)の混合物に対してルprenを10体積%ドープした。

【0119】次いで、蒸着法により、トリス(8-キノリノラト)アルミニウム(Alq3)を蒸着速度0.2nm/secとして100nmの厚さに蒸着し、電子注入輸送層とした。

【0120】次いで、減圧を保ったまま、AlLi(Li:7at%)を1nmの厚さに蒸着し、続いてAlを200nmの厚さに蒸着し、電子注入電極および補助電極とした。

【0121】得られた有機EL構造体が積層されている基板に、乾燥剤・有機化合物の混合物を塗布・配置した。サンプル1~3の封止板を固定した。また、比較サンプルとして、乾燥剤・有機化合物の混合物を塗布しない封止板を固定したサンプルを用意した。この封止板の波長532nmにおけるレーザ光の透過率は90%であった。このときの接着剤は、エポキシ系光硬化接着剤を

用いた。

【0122】得られた有機EL素子10サンプルを、60℃-RH95%の保存条件下で10 mV/cm²の電流密度で連続駆動させ、500時間駆動した後に発光面を観察して各画素のダークスポットを観察した。その結果、本発明サンプル1~3は直径50 μm以下のダークスポットが2個程度発見されたにとどまったが、比較サンプルでは、直径50 μm以上のダークスポットが15個以上確認された。

【0123】さらに、同様にして得られた多数の各発明サンプル1~3の中から、リーク電流の発生している画素を探し、これに波長532 nmのYAGレーザーを封止板より照射してレーザーリペアを行ったところ、効果的なリペア処理が可能で、リークの発生している画素でこれを効果的に修復できることがわかった。

【0124】【実施例2】実施例1において、有機EL素子を以下のようにして作製した他は、実施例1と同様にした各サンプルを得た。

【0125】<有機EL素子の作製>ガラス基板としてコーニング社製商品名7059基板を中性洗剤を用いてスクラップ洗浄した。

【0126】次いで、Alを200 nmの厚さに蒸着し、続けてAlLi (Li: 7at%)を1 nmの厚さに蒸着し、補助電極および電子注入電極とした。

【0127】次いで、蒸着法により、トリス(8-キノリノラト)アルミニウム(Al q3)を蒸着速度0.2 nm/secとして100 nmの厚さに蒸着し、電子注入輸送層とした。

【0128】さらに、減圧を保ったまま、N, N, N', N'-ナトラキス(m-ピフェニル)-1, 1'-ピフェニル-4, 4'-ジアミン(TPD)と、トリス(8-キノリノラト)アルミニウム(Al q3)と、ルブレンとを、全体の蒸着速度0.2 nm/secとして100 nmの厚さに蒸着し、発光層とした。TPD: Al q3 = 1:1 (重量比)、この混合物に対してルブレンを10体積%ドープした。

【0129】次いで、N, N'-ジフェニル-N, N'-メトリル-4, 4'-ジアミノ-1, 1'-ピフェニル(TPD)を蒸着速度0.1 nm/secで20 nmの厚さに蒸着してホール輸送層を形成し、4, 4', 4'-トリス(-N- (3-メチルフェニル)-N-フェニルアミノ)トリフェニルアミン(m-MTDA)を蒸着速度0.1 nm/secで5 μmの厚さに蒸着してホール注入層を形成した。

【0130】さらに、ITO酸化物ターゲットを用いたRFマグネトロンスパッタリング法により、膜厚200 nmのITOホール注入電極層を形成した。

【0131】得られた有機EL構造体が覆覆されている基板に、乾燥剤-有機化合物の混合物を塗布・配置し

た、サンプル1~3の封止板を固定した。また、比較サンプルとして、乾燥剤-有機化合物の混合物を塗布しない封止板を固定したサンプルを用意した。この封止板の波長532 nmにおけるレーザー光の透過率は90%であった。このときの接着剤は、エポキシ系光硬化型接着剤を用いた。

【0132】得られた各サンプルを、実施例1と同様に評価したところ実施例1とは同様の結果が得られた。また、これらのサンプルを10 mV/cm²の電流密度で駆動したところ、封止板面から発光を確認することができた。

【0133】また、実施例1同様、効果的なリペア処理が可能で、リークの発生している画素でこれを効果的に修復できることがわかった。

【0134】【実施例3】実施例1において、AlLi (Li: 7at%)を1 nmの厚さに蒸着し、続けてRFマグネトロンスパッタにより、ITOを200 nmの膜厚に成膜して電子注入電極、および補助電極とした他は実施例1と同様にしたサンプルを得た。

【0135】得られたサンプルを実施例1と同様に評価したところ、実施例1と同様に結果が得られた。また、これらのサンプルを10 mV/cm²の電流密度で駆動したところ、素子の両面(上下)面から発光を確認することができた。

【0136】また、実施例1同様、効果的なリペア処理が可能で、リークの発生している画素でこれを効果的に修復できることがわかった。

【0137】

【発明の効果】以上のように本発明によれば、レーザーリペアを効果的に行うことが可能で、不良箇所を速切に補修でき、製品の歩留まりを向上させ、しかも駆動時間の経過に伴う輝度の低下、ダークスポットの発生、劣化といった素子の劣化現象を抑制できる有機EL素子を実現することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の有機EL素子の基本構成を示す概略断面図である。

【図2】図1の平面図である。

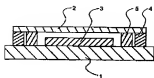
【図3】有機EL構造体成膜時にゴミが付着した状態を示した概略断面図である。

【図4】レーザーリペアを施した状態を示した概略断面図である。

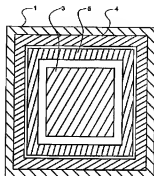
【符号の説明】

- 1 基板
- 2 有機EL構造体
- 3 封止板
- 4 接着剤
- 5 封止樹脂

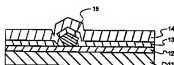
【図1】



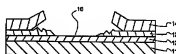
【図2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

(72)発明者 海老沢 晃
東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内
(72)発明者 川島 真祐紀
東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内

(72)発明者 早川 敏雄
東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内
Pターム(参考) 3K007 AB13 AB18 BB01 BB05 BB07
CA01 CB01 DA01 DB03 EB00
FA02